PAT-NO: JP403152893A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03152893 A

TITLE: CERAMIC HEATER

PUBN-DATE: June 28, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUJINAKA, YUJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD N/A

APPL-NO: JP01289516

APPL-DATE: November 7, 1989

INT-CL (IPC): H05B003/14, C04B035/58 , C04B035/58 , F23Q007/00

## ABSTRACT:

PURPOSE: To improve a heating property and high temperature durability of a

 $\underline{\text{heater}}$  by composing the  $\underline{\text{heater}}$  of a complex  $\underline{\text{ceramic}}$  sintered body of sialon and

metallic silicate having a specific weight ratio, and providing therefor a

complex structure constituted of a specific grain boundary plase, metallic

silicate phase and a cyalon phase.

CONSTITUTION: 1-10wt.% of Y<SB>2</SB>O<SB>3</SB> for fineness of porcelain,

20-60wt.% of sialon for high temperature strength and maintenance of a low

resistivity, and 30-79wt.% of one or two kinds of metallic silicide <a href="MoSi">MoSi</a>SB>2</SB> and WSi<SB>2</SB> are added and mixed, followed by sintering

under pressure, thereby obtaining a <u>ceramic heater</u>. A grain boundary phase is

of an amorphous type including Y, Si, O, N and Al, and having

resistivity of

5Ω.cm or lower than at a room temperature and a positive coefficient of

resistant temperature. A <u>ceramic heater</u> exhibits low resistivity at a room

temperature, is excellent in fast heating performance, without any burnout

caused by current runaway because of the positive temperature coefficient, and

is applicable to usage required for excellent strength at a high temperature,

preferable resistance to oxidation, a high speed of temperature rising-up and

high temperature durability.

COPYRIGHT: (C) 1991, JPO&Japio

## 19 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

# @ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-152893

⑤Int.Cl.⁵	識別記号	庁内整理番号	❸公開	平成3年(1991)6月28日
H 05 B 3/14 C 04 B 35/58	$\begin{smallmatrix}&&&&B\\1&0&6&&Z\\3&0&2&&Y\end{smallmatrix}$	7719-3K 7412-4G 7412-4G		
F 23 Q 7/00 H 05 B 3/14	L X A	7412-4G 7411-3K 7719-3K 寐杏譜3	<b>杉 未諳</b> 求 詞	青求項の数 4 (全5頁)

会発明の名称 セラミックヒータ

②特 願 平1-289516

20出 願 平1(1989)11月7日

⑩発 明 者 藤 中 祐 司 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑪出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地

四代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 銅 奪

1、発明の名称

セラミックヒータ

#### 2、特許請求の範囲

- (i) Y 2 O 3 1 ~ 1 0 w t %, サイアロン 2 0 ~ 6 0 w t %, 金属 建化物 3 0 ~ 7 9 w t % よりなるサイアロンと金属 建化物の複合セラミック焼結体よりなり、粒界相と金属 建化物相とサイアロン相とからなる複合組織を有することを特徴とするセラミックヒータ。
- (2) 金属珪化物が M o S i 2 および W S i 2 の 1 種もしくは 2 種より成る額求項 1 記載のセラミックヒータ。
- (3) 粒界相が Y , S i , O , N , A & を含む非晶 質相である請求項 1 記載のセラミックヒータ。
- (4) 室温時の比抵抗が5Ω・αの以下で、かつ抵抗 温度係数が正である請求項1,2または3項記 載のセラミックヒータ。
- 3、発明の詳細な説明 産業上の利用分野

本発明は、一般家庭用、産業機器用、及び自動車用等に広汎に利用できる耐熱衝撃性および高温 強度に優れたセラミックヒータに関するものであ る。

従来の技術

従来、ディーゼルエンジンの余熱ブラグ、暖房機の燃料着火用などに用いられているヒータは、耐熱金属製シーズ中に発熱コイル及びその周囲にMgOなどの耐熱絶穀粉末を充填した、いわゆるシーズヒータである。

しかし、このようなシーズヒータでは予熱開始からシーズ表面温度が始動可能な温度に達する。でに5秒以上かかり、急速加熱性に欠ける。また、加熱速度を早めるために電流値を増加する、発熱コイルの溶断あるいは、高熱によるシーズの破損等が生じ易くなり、耐久性が著しくででする。このため、急速始動性を有し、高温耐久性に優れたヒータの開発が待ち望まれていた。

従来、セラミックスを用いたヒータとしては、 窒化珪素やアルミナの焼結体中にタングステン, モリブデンなどを用いた金属線状発熱抵抗体を埋 設したものがある。

発明が解決しようとする課題

このような従来のセラミックヒータは、熱膨張係数が大きく異なる金属とセラミックを組み合わせているため、焼成条件が狭く、かつヒータとして用いる場合でも急速加熱による熱衝撃や長時間の昇降温を反復使用した時に抵抗体金属とセラミックが反応して脆弱相を生じ、抵抗値が増大したり、亀裂部の熱応力疲労による断線を生ずる等の欠点があった。

本発明は従来のシーズヒータあるいはセラミックヒータの加熱特性、高温耐久性を改善し、急速加熱性及び高温耐久性に優れたセラミックヒータを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

この課題を解決するために本発明は、急速加熱性を実現するには、ヒータの抵抗値を小さくして瞬間的に大電流を通電させればよく、高温耐久性を得るにはヒータ材料を高融点でしかも耐酸化性

- 3 -

1 0 w t %を越えると高温強度が大きく低下するからである。サイフロンの添加量を 2 0 ~ 6 0 w t % とするのは、 2 0 w t %以内では高温強度が著しく低下し、 6 0 w t %を越えると抵抗値が大きくなり過ぎ発熱抵抗体としては使用できなくなるからである。ここでサイアロンは、 β ~ サイフ

ンであることが好ましい。即ち、一般式 $Si_{6-2}$   $Al_2O_2N_{8-2}$  ( $0 < 2 \le 4.2$ ) で表わされるものがそれであり、これは $\beta$  - サイアロンが $\alpha$  - サイアロンは $\beta$  - サイアロンが $\beta$  は ののは、 $\beta$  - サイアロンが $\beta$  は ののである。また、サイアロンとして一般式 $\beta$  M× ( $\beta$  i,  $\beta$  Al) 12 ( $\beta$  N) 16 ( $\beta$  U) 0  $\beta$  X  $\beta$  2  $\beta$  M:  $\beta$  Li,  $\beta$  Ca,  $\beta$  Mg, Y,  $\beta$  La) で表わされる $\beta$  一 サイアロンを用いても、調整可能である。導電性付与金属化合物として、 $\beta$  Mo  $\beta$  i 2  $\beta$  および WS i 2  $\beta$  の 1  $\beta$  もしくは 2 種の金属 注化物を選んだのは、それらが高温において、熱力学的に安定で高温における強度、耐酸化性が優れていると同時に、サイアロンとのなじみがよく複合系としたときに良好な焼結性を

の優れたものにすれば良い。また、ヒータの発熱時における電流の暴走による断線を防ぐため、かつ、その温度抵抗係数を利用してヒータ表面の温度を一定に電流制御するために、ヒータは正の抵抗温度計数(TCR)を持つことが好ましい。

本発明は焼結助材を含有するサイアロン焼結体中に、導電性を有するMoSi2およびWSi2の1種もしくは2種の金属珪化物粉末を分散させた複合セラミックが室温時の比抵抗5Ω・α以下で、正のTCRを有し、発熱温度領域で優れた耐久性があることを見出した。すなわち本発明は、Y2O31~10wt%,サイアロン20~60wt%,MoSi2およびWSi2の1種もしくは2種の金属珪化物30~79wt%を添加し、混合,成形した後加圧焼結しセラミックヒータとするものである。

作用

本発明において、 1 ~ 1 0 w t %の Y 2 O 3 を加えるのは 磁器 の ち密化を促進する ためであり、Y 2 O 3 が 1 w t % 以内では焼結せず、Y 2 O 3 が

- 4 -

示すからである。金属珪化物の添加量を30~79 w t %とするのは、30 w t %以下では抵抗値が大きくなりすぎ発熱抵抗体としては使用できなくなり、また、79 w t %以上では複合セラミックの強度が大きく低下するからである。

### 実施例

以下、本発明の実施例について説明する。

#### (実施例1)

M o S i 2粉末 (平均粒径 2 μ m), W S i 2粉末 (平均粒径 2 μ m) に対し、β - サイアロン粉末 (平均粒径 0.5 μ m, Z = 2), α - サイアロン粉末 (平均粒径 0.5 μ m; Y o.s S i 9.76 A ℓ 2.25 O o.75 N 15.26) Y 2 O 3 (平均粒径 1.0 μ m) を第1 表に示した組成に配合の後、出発原料に対し5 O w t %の有機溶剤を加えてアルミナポット中で混合、攪拌し、ついでセラミックグリーンシートを得るための可塑剤としてジブチルフタレート、結合剤としてポリビニールブチラール (分子量 4 5 0 0 0 ~ 5 5 0 0 0 )を添加して、さらに混練を行い 3 × 1 0 4 ~ 1 0 × 1 0 4 p o i s e の

スラリーを調整し、ドクターブレード法にて厚み 0.2mmのグリーンシートを作成した。このグリー ンシートを所定枚数加圧積層した後、切断し、 10×50×2(mm)とした。ついで、ホットブ レス(温度1800℃、圧力500kg/cm))により 焼成して焼結体を得、これらの試料の相対密度、 産温及び1000℃における3点曲げ強度、 耐酸化性、耐熱衝撃性、比抵抗を焼成条件と共に 第1表にまとめた。

(以下余白)

<b>新聞等 大格拉</b>		- 4×10-2	400 3x10 <sup>-3</sup>	450 5x10 <sup>-2</sup>	450 9×10-3	350 4x10 <sup>-2</sup>	- 2×10-4	400 3×10.	350 3×10-3	450 0.1	450 0.7
117	IN BK 1C CE	-	. FECT .	Eft	Rect	Etal	-	1978	Rttl	Ette	1348
( a )	1000℃	-	47	52	5.1	34	2.1	44	11	19	1.1
3点曲(7)		3.1	48	54	52	1.7	18	91	97	54	49
相対密度	(%)	12	9.2	9.7	9.1	94	95	97	98	1.6	9.6
	1512	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
政 ( wt%	NoSia	48.5	49.0	45.0	40.0	39.0	16.0	75.6	45.0	35.0	34.0
祖子	41707	50.0 8. Z=2	50.0 8.2-2	50.0 8. Z=2	50.0	50.0 β. 2=2	19.0 8.2=2	20.0 8.2=2	50 (a)   10 s S i ay 10 s s i as	60.0 8.2=2	61.0
\$	Υ.0.Υ	0.5	1.0	5.0	10.0	11.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
1		1 *	2	es	7	*	9 #	-	80	6	<b>*</b> 10

	\$	松	政 ( atk )	~	起個女架	3点面(加)	MC.	#1	表 表 使性	在在
	Y 203	44707	HoSiz	TSi	(%)	阿	1000 ℃	301CG	AT(T)	(8.0)
11	5.0	66.0 8.2=2	29.0	0	98	11	40	I # # f	450	7.5
12	5.0	65.0 8.2=2	30.0	0	9.1	42	40	าอบส	450	5×10 <sup>-3</sup>
<b>*</b> 13	5.0	15.0	80.0	0	9.4	31	_	_	-	3.3
11	5.0	16.0 9. Z=2	19.0	.0	9.1	40	38	RRUL	950	2.8
15	5.0	50.0 8.2=2	36.0	9.0	86	43	01	1271	057	5×10 <sup>-3</sup>
16	0.5	\$0.0 8.2=2	0	48.5	83	38	-	-	1	1
11	1.0	50.0 8.2-2	0	49.0	96	45	11	1177	450	7×10 <sup>-3</sup>
18	5.0	50.0 8.2=2	0	45.0	86	87	9.1	ានមិន	450	\$ 10 x 6
18	10.0	50.0 8.Z=2	0	40.0	97	4.6	11	Ettl	450	4×10-*
* 20	11.0	50.0 8.2=2	0	39.0	94	45	3.1	1173	400	1×10-2
변 #3	( ) 中海 ( )	成年11~14:1700℃。 成年16~20:1800℃。	: 1700°C.	500 kg / gg .	A A	故料15:1750℃,500~d	C. 500k	TB / #		

	<b>\$</b>	は、	成 ( stš	( )	相対密度	3点曲(/ 建度	# E	40.00	<b>京海</b> 東	迁驻
	Y,0,	11707	NoS1:	<b>7</b> S12	(%)	窗幕	10001	M WATCH	۲	(0.0)
* 21	5.0	19.0 p. z=2	0	76.0	9.2	38	24	Real	350	3×10 <sup>-</sup>
22	5.0	20.0 β.2=2	0	15.0	1.6	88	3.5	Ret	350	7×10-
23	5.0	7 50.0(a) 7 0. 18 1 1.	. 76 45.0 6.33	0	86	51	11	1141	350	3×10
24	5.0	60.0 8.2=2	٥	35.0	86	44	11	1271	400	1.8
\$ 25	5.0	61.0 8.2=2	0	34.0	96	41	11	1173	450	9.4
\$ 26	5.0	66.0 8.2=2	0	29.0	9.2	45	11	1373	450	16.0
2.7	5.0	65.0 8.2=2	0	30.0	86	41	38	1173	450	3.4
82	5.0	64.0 8.2-2	0	31.0	97	39	33	Reti	450	3.0
<b>67 </b>	5.0	15.0 8.2=2	0	80.0	96	2.9	•	-	-	4×10-4
30	5.0	16.0 8.2-2	0	19.0	98	36	33	KKal	350	3×10 <sup>-4</sup>
(糖尿素	は、は	\$421~28	\$421~28:1800°C.	500 kg / cd 、	Ħ	14 29.30 : 1	30 : 1750°C. 5	500 kg / cal		

- 10 -

- (1) 比抵抗は4端子法で測定した値を示す。
- (2) 耐酸化性は空気中1200℃,24時間処理後の酸化の程度を示す。
- (3) 耐熱衝撃性は次のようにして測定した。即ち、試験温度に保持した電気炉中に試料を10分間入れ、ただちに水中に投下して急冷し、試料のクラック発生の有無を赤色探傷剤を用いて調べ、試料にクラックが生じていない場合には、電気炉の温度を50℃上昇させ上記の実験を同一試料にて繰り返していく。なお、上記の実験は300℃より始めた。

(実施例2)

. . .

実施例1と同様の方法により作成したサイアロンー金属硅化物複合焼結体を10×50×1 (mm) の板状試験片に切り出して第1図のヒータ1を製作した。ヒータ1の両端部にはマスク蒸着により0.1μmTi-1.0μmMo-1.0μmCuの電極が形成され、還元雰囲気中800℃でアニールした後1μmのNiメッキを施し、リード線接続用端子とした。第2図は、このヒータ1を直流

- 11 -

速な昇温速度及び高温耐久性が要求される直熱方式のヒータ、すなわちディーゼルエンジンの余熱ブラグや暖房機の燃料着火用ヒータなどに最適である。

## 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例によるセラミックヒータの外観図、第2図は試料3,8,15,18 を用いたヒータに通電した場合の昇温特性を示す図、第3図は第2図と同じヒータで連続通電した場合の高温耐久性を示す図である。

1 ……ヒータ、2 ……電極。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

電源回路に接続し、12Vの電圧を加えて通電した場合の昇温結果を示したものである。 機軸は通電時間、縦軸はヒータの中央部での表面温度である。 本発明によるセラミックヒータでは、900℃まで約3秒前後での急速加熱が可能であり、 従来のシーズヒータよりはるかに優れている。 また、ヒータ温度は100℃~1100℃で一定になっており、正のTCRを有することがわかる。

また、このヒータを空気中で連続通電した場合のヒータ中央部での温度変化を第3図に示した。 通電初期より500時間以内であれば温度変化はなく、1000時間通電後であっても温度変化は20℃以内であり、十分な高温耐久性のあることが確認できた。

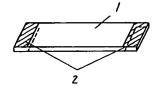
#### 発明の効果

本発明によるサイアロンー金属珪化物複合焼結体は低抵抗率のため速熱性に優れ、かつTCRが正であるため、電流暴走による断線がなく、さらに高温での強度と耐酸化性が優れているため、急

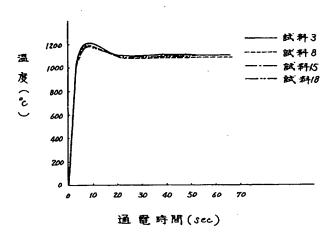
- 12 -

第 1 図

1---ヒータ 2---電極



第 2 図



第 3 図

